

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 3 月 7 日 (07.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/19406 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/304, B08B 3/08, G03F 7/42.

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07543

(22) 国際出願日: 2001 年 8 月 31 日 (31.08.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-266023 2000 年 9 月 1 日 (01.09.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒  
745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 周藤瑞樹 (SUTO,

Mizuki) [JP/JP]. 野仲 徹 (NONAKA, Tohru) [JP/JP].  
東野誠司 (TONO, Seiji) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県徳  
山市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi  
(JP). 見神一郎 (MIKAMI, Ichiro) [JP/JP]; 〒745-0062  
山口県徳山市月丘町2丁目32 文化長屋セトビル410  
号 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 鈴木郁男 (SUZUKI, Ikuo); 〒105-0002 東京都  
港区愛宕1丁目6番7号 愛宕山弁護士ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CLEANING SOLUTION FOR REMOVING RESIDUE

(54) 発明の名称: 残さ洗浄液

(57) Abstract: A cleaning solution for removing a residue which comprises an aqueous solution of a water-soluble polymer containing at least one dissolving agent selected from an amine and a fluoride in a salt form dissolved therein. The cleaning solution allows the effective removal of the residue generated during the production of an electronic circuit and also exhibits high anticorrosive effect for an insulating film, an insulating film between low dielectric layers, wiring and the like, and further shows reduced bubbling during use.

(57) 要約:

本発明の残さ洗浄液は、アミンおよびフッ化塩より選ばれた少なくとも1種の溶解剤が溶解した水溶性高分子の水系溶液よりなり、この洗浄液を用いることにより、電子回路製造時に発生する残さを、有効に洗浄除去することができ、また、絶縁膜、低誘電層間絶縁膜、配線等に対する防食効果も高い上、泡立ちも少ないという利点を有している。



WO 02/19406 A1

## 明細書

### 残さ洗浄液

#### 技術分野

本発明は、電子回路パターン製造時において、基板をアッシング、エッチング或いはCMP処理した際に発生する残さを洗浄することを目的とする残さ洗浄液に関する。

#### 背景技術

半導体ウエハ上のICやLSIやLCD等は、一般的にフォトリソグラフィ技術を用いて、基板上に微細な電子回路パターンを形成させて製造されている。具体的には、酸化ケイ素などの絶縁膜やAl、Cu、Si、Tiなどの配線層またはSOGやフッ素系の樹脂等などからなる低誘電層間絶縁膜が形成された基板ウエハ上に、フォトレジストを塗布し、所望のパターンを形成したマスクを通じて露光し、現像することで、所望の部位にレジストパターンを形成させる。次いで、このレジストパターン上から上記絶縁膜や配線層、または低誘電層間絶縁膜に対してエッチング等の処理を行い、その後レジストを除去することで実施されている。こうした電子回路パターンの形成において、フォトレジストの除去は残さ洗浄液による洗浄またはアッシング処理によって行

っている。後者のアッシング処理はプラズマ等のエネルギーによりレジストを灰化させて除去する方法である。こうしたアッシング処理後のフォトレジスト除去面にはフォトレジストアッシング残さと呼ばれる不完全灰化物や、エッチングの際にパターンの側壁付近に生じる側壁堆積膜が上記処理では十分に除去できずに残存している。ここで側壁堆積膜とは、エッチング工程においてフォトレジストマスクの側壁やパターン側壁に、エッチングガスと、フォトレジスト、その下地の絶縁膜、配線層、低誘電層間絶縁膜、基板等とが複雑に反応して形成される難溶性物である。この側壁堆積膜は異方性エッチングの効果を高める目的で故意に生成させる場合と、意図に反して生成する場合がある。

エッチングとして反応性イオンエッチング (RIE) を行った場合、特に溶解性の低い側壁堆積膜やフォトレジスト不完全灰化物が顕著に生じる。なお、RIEは、基板であるウエハに負電圧をかけ、フッ化炭素、フッ化水素、塩化水素などのハロゲン化合物ガスを含む反応性ガスにプラズマを照射し行う方法である。

また、フォトレジストが、イオン注入処理に曝された場合にも、該レジストが変質し、難溶化する。さらに、アッシング処理後においても、上記フォトレジストの不完全灰化物が顕著に生じていた。なお、イオン注入処理とは、絶縁の基板において、所望する箇所に導電性箇所を形成する目的で、レジストの上方からレジスト表面に

向かってリン、ホウ素、アンチモン、ヒ素等のイオンを打ち込む操作である。ここで、レジストはマスクとして働くために、レジストの除去された部位に選択的にイオンを打ち込むことができるものである。

現像後のフォトレジストを含め、こうしたアッシング処理後の除去面に残存するフォトレジスト不完全灰化物や側壁堆積膜は、配線パターンの接触不良になるため、これを洗浄して除去することが望まれる。そのため、種々の有機溶媒からなる液が残さ洗浄液として使用され、フォトレジストを含む残さの除去が試みられているが、イオン注入処理等を施したフォトレジストは変質しており、また、アッシング後のフォトレジスト残さは高度の重合物であったり、あるいは一部無機化しているため、これらの残さ洗浄液では十分に除去できていないのが実状であった。

こうした背景にあって、特開平 1 1 - 6 7 6 3 2 公報には、フッ素化合物、水溶性有機溶媒、および残分が水からなる組成の残さ洗浄液が示されている。上記洗浄液は、フッ素化合物と水との系により有機物が比較的になく残さに対しても良好な剥離を可能とすると共に、水溶性有機溶剤を 5 0 ~ 8 0 重量%含有することにより、被洗浄面に存在する配線材料の防食を図ったものである。

しかしながら、上記洗浄液は、残さの除去性能を発揮するために水を必須とするものであり、上記有機溶媒の

みによる防食効果については、未だ改善の余地があった。即ち、洗浄される残さの下地の防食が不十分になっており、特に、アルミニウムやアルミニウム合金などの金属配線材料やSOG等の低誘電層間絶縁膜における腐食の問題が懸念される。

上記問題について、上記公報においては、より高度な防食を目的として、界面活性剤を添加することが提案されている。

ところが、界面活性剤を添加することにより泡が発生するために、ウエハ上に泡が付着して洗浄の妨げとなったり、泡が系外に持ち出された場合、残さ洗浄液中の界面活性剤成分のみが選択的に減少して防食効果が変化するという問題が生じる。

一方、アッシング条件を厳しくするなどして、無機化が更に進んだ残さに対して、上記洗浄液では、完全に除去することが難しいという問題が存在する。これは、該洗浄液に防食剤として大量の有機溶媒を混入しているために、洗浄成分として添加されているフッ素系化合物の洗浄性能を十分に発揮することができないからである。

そこで、防食剤としての有機溶剤の使用を制限し、界面活性剤を防食剤として添加した組成の洗浄液として、特開2000-194144公報には、フッ素化合物、両性界面活性剤、および残分が水からなる組成物が示されている。この洗浄液は、極めて変性化の進んだフォトリジストの不完全灰化物や側壁堆積膜等の残さを良好に

除去でき、基板ウエハ上の絶縁膜や配線層の腐食性も低い洗浄液である。

しかしながら、該洗浄液においても、両性イオン界面活性剤を添加することにより、前記した如く、残さ洗浄時における泡の発生の問題があった。

従って、上述した洗浄液において、水に対する有機溶剤の割合を任意に変化させた場合でも、安定且つ優れた防食能力を発揮することができ、更に泡の発生が少ない残さ洗浄液の開発が望まれていた。

他方、近年CuダマシンプロセスとしてCu配線が使用されるようになってきたが、その際、化学的、機械的研磨（CMP）という手法を用いてCu配線を削ることでパターン形成を行なっている。CMP処理後には、基板上にはアルミナ、シリカなどの研磨剤粉や基板の削り粉である酸化銅、タンタル、窒化タンタル、窒化チタン、その他低誘電層間絶縁膜、絶縁膜などの残さが残存する。この場合の残さはほとんど無機物であるために、無機物に対して強力な洗浄を行なわなくてはならない。ところが、下地等の配線も金属等の無機物であることから、下地の腐食を避けることができなかった。

上記腐食の問題に対し、従来、洗浄液に添加する防食剤として、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、トリアゾール化合物等が用いられており、これらを前記洗浄液の防食剤として使用することが考えられるが、得られる洗浄液は防食性が弱いものであった。

### 発明の開示

本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を続けてきた。その結果、溶解剤を含む水系溶液に水溶性高分子を添加することで、上記の課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明によれば、アミンおよびフッ化塩より選ばれた少なくとも1種の溶解剤及び水溶性高分子の水系溶液よりなる電子回路製造時に発生する残さを除去するための残さ洗浄液が提供される。

本発明に使用される溶解剤は、溶媒である水との相乗作用により前記難溶性の残さを極めて良好に溶解できる。また、水溶性高分子は高い防食能を発揮するために不可欠であるが、その作用機構は必ずしも明確でない。本発明者らは水溶性高分子が酸化膜や金属表面に吸着して保護膜を形成するものと推察している。疎水性基をあまり有していないことから泡立ちも少ない。

### 発明を実施するための最良の形態

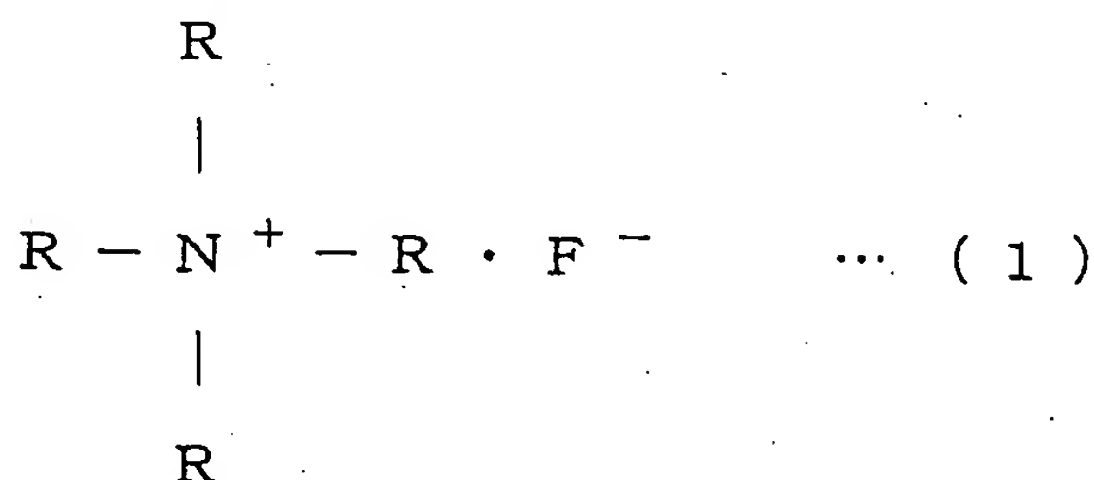
本発明は、アミン化合物およびフッ化塩より選ばれた少なくとも1種の溶解剤と水溶性高分子とを併せ用いることが必須である。

ここで溶解剤とは電子回路製造時に発生する残さを良好に除去できる能力をもつ物質であり、化学反応により、或いは分子間力や静電気的な親和力等により残さを除去



するものであり、本発明において用いる溶解剤は、アミン化合物およびフッ化塩のなかから選ばれる。本発明においては、残さを除去する能力が最も高いという点で、フッ化塩が最も好適に使用される。

フッ化塩の代表的なものとしては、下記一般式(1)：



式中、4つのRは同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基またはアリアル基である、

で表されるフッ化アンモニウム化合物を挙げることができる。

一般式(1)中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～3の低級アルキル基が好適であり、アリアル基としては、フェニル基等が好適である。上記一般式(1)で表されるフッ化アンモニウム化合物の具体例としては、フッ化アンモニウム(4個のRの全てが水素原子)；フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、フッ化トリメチル・エチルアンモニウム、フッ化トリエチル・メチルアンモニウム、フッ化ジメチル・ジエチルアンモニウム、フッ化ジメチ



ル・ジプロピルアンモニウム、フッ化テトラフェニルアンモニウム、フッ化トリメチル・フェニルアンモニウム等のフッ化第4級アンモニウム塩；フッ化トリメチルアンモニウム、フッ化トリエチルアンモニウム、フッ化トリフェニルアンモニウム等のフッ化第3級アンモニウム塩；フッ化ジメチルアンモニウム、フッ化ジエチルアンモニウム、フッ化ジフェニルアンモニウム等のフッ化第2級アンモニウム塩；フッ化モノメチルアンモニウム、フッ化モノエチルアンモニウム、フッ化モノフェニルアンモニウム等のフッ化第1級アンモニウム塩などが挙げられる。本発明において、これらのフッ化アンモニウム化合物は、単独で使用することもできるし、2種以上を併用しても良い。本発明において、最も好適に使用されるのは、フッ化アンモニウムである。

他の溶解剤であるアミン化合物としてはメチルアミン、ベンジルアミン、1,3-プロパンジアミン、ヒドロキシルアミンなどが挙げられる。

これらの溶解剤は、通常、洗浄液中に溶解しているが、洗浄液中での溶解剤の濃度は、残さの洗浄性と下地である配線の腐食を考慮して、0.05～1重量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.1～0.5重量%の範囲である。添加量が0.05重量%よりも少ない場合、残さの除去が不完全になることがあり、1重量%より多いと下地の配線を腐食することがある。

本発明において用いられる水溶性高分子とは、親水基

が分子中に統計的に均一に分布して存在する合成又は天然の高分子物質である。具体的には合成高分子としてはポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルエーテル、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースが挙げられ、天然に存在するものにはポリリン酸、アミロース、多糖類、ゼラチンなどが挙げられる。これらの水溶性高分子のうちで好ましいのは、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸である。

これらの水溶性高分子の分子量は、3,000以上、好ましくは10,000以上のものである。分子量が3,000よりも小さい場合には、防食の効果が弱くなる傾向がある。また、分子量があまりに大きい場合には、一般に水に対する溶解度が小さくなったり、または溶液の粘度が増し、防食ムラを生じる可能性があるので、分子量は500,000以下であることが好ましい。特に好適には、10,000～100,000の範囲の分子量を有していることが好ましい。

また、本発明における水溶性高分子は、分子中に親水基を有していることから、下地を構成する酸化膜や金属と、電気的な力によって或いは配位結合等の親和力によって吸着して、酸化膜や金属の表面に保護被膜を形成し、防食の効果を発揮するものと考えられる。このため、水

溶性高分子は、該下地金属表面に単分子層を形成するに足る量以上用いるのが好ましい。しかしながらあまりに多量に用いた場合には、溶液の粘度が増し、かえって残さが十分に除去されないことがある。そこで、水溶性高分子の洗浄液中での濃度は、0.05～1重量%、好ましくは、0.1～0.5重量%の範囲であることが好ましい。

本発明における水系溶液を構成する溶媒は一般に超純水および有機溶媒である。超純水とは通常、半導体に使用される超純水のことであり、Naイオン、Kイオン等の金属カチオンの総計含有量が5ppb以下であり、かつハロゲンイオンも総含有量が5ppb以下のものを示す。また、しばしば有機溶媒の併用が好ましい場合がある。ここで用いられる有機溶媒は、水溶性であり、かつ極性の高いものが好ましい。具体的にはジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム類、ジオキサン等のエーテル類、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類が挙げられる。

本発明において、上記有機溶媒の混合割合は、特に限定されない。一般には、洗浄の対象とする残さの無機化

の度合いによって適宜選択すればよい。例えば、アッシング時間を長くする等の方法でアッシング条件を厳しくすることにより、残さ中に有機物がほとんど残っていないものに関しては有機溶媒の濃度が40重量%以下の洗浄剤が好適に使用される。また、残さがフォトレジスト自体であったり、アッシング処理が弱いなどにより、比較的多量の有機物が残る残さの場合、有機溶媒の濃度は、前記40重量%を超えて増加することができ、その割合は85重量%、好ましくは80重量%までの範囲が許容できる。即ち、洗浄液における有機溶剤の濃度が85重量%より高い場合は、残さの種類によらず、洗浄能力の低下を招く傾向にある。

特に、比較的有機物が残っている残さに対して、使用する有機溶媒は、グリコールエーテル類単独又はグリコールエーテル類を含む水溶性有機溶媒を使用することが、残さ除去性が良く、また腐食も少ないため、特に好ましい。

グリコールエーテルと他の水溶性有機溶媒を併用する場合、好適な有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンより選ばれた少なくとも1種である。また、上記併用において、グリコールエーテル類の割合は、全有機溶媒の10重量%以上、好ましくは、20重量%以上が推奨される。

本発明の残さ洗浄液は、単に各成分を所定の比率で混

ぜ合わせるだけでよく、その際の温度や攪拌条件など特に制限はない。

ここで使用する残さ洗浄液は十分に精製されたものが好ましく、特に金属イオンの含有量が各 50 p p b 以下、好ましくは 10 p p b 以下、さらに好ましくは 1 p p b 以下である。また、不溶の微少固形物等がもしあれば十分にろ過等の処理により除去していることが好ましい。例えば、0.5  $\mu$  m 以下の粒子が 1 m l 中に 50 個以内であり、特に 0.3  $\mu$  m 以下の粒子が 1 m l 中に 50 個以内であることが望ましい。

上述した本発明の残さ洗浄液には、必要に応じて、上記水溶性高分子化合物の他に界面活性剤などの溶解助剤、キノリノールなどの還元剤、または消泡剤などを添加しても良い。

本発明の残さ洗浄液が適用されるフォトレジストは公知のもが何ら制限なく使用される。電子回路パターンの製造に使用される g 線用、i 線用、KrF エキシマ光線用、ArF エキシマ光線用、F<sub>2</sub> エキシマ光線用、X 線用、電子線用のフォトレジストに由来する残さの洗浄除去に特に好適に適用される。また、フォトレジストを形成している樹脂が、ノボラック系樹脂、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂などの場合に、本発明の残さ洗浄液は特に優れた洗浄効果等を発揮する。

本発明の残さ洗浄液は、通常、電子回路パターン製造

時において、基板ウエハ上で現像後、さらにエッチングまたはイオン注入等の処理を行った後のフォトレジストおよび残さ、またはこのウエハをアッシング処理した後において発生する残さ、あるいはCMP処理した後に残存する残さを除去する際に使用される。

フォトレジストのアッシング処理は、酸素ラジカルを発生させてフォトレジストを灰化させる公知の方法が制限なく適用できる。例えば、バッチ式でも枚葉処理式でも良く、さらにオゾンアッシング方式、UVオゾンアッシング方式などが制限なく適用できる。エッチング処理としてはウェットエッチングおよびドライエッチングのどちらでも構わないが、通常はドライエッチングした後の残さを除去する際に使用する。ドライエッチングとしてはプラズマエッチング、リアクティブイオンエッチングなどがあるが制限なく適用できる。

CMPに用いられるスラリーはアルミナ、シリカ等、何であつても構わない。手法はウエハを回転等により物理的に移動させる方法であつても、パッドが回転することで研磨を行なう手法であつても、両方が駆動する手法であつても構わない。

また、基板ウエハとしては、特に制限されるものではないが、表面に、 $\text{SiO}_2$ 層等の絶縁膜層やSOG、フッ素系樹脂などの低誘電層間絶縁膜材料、Al、Cu、Siやそれらの合金等の配線が形成されたシリコンウエハ、ガラス等が一般的に用いられている。

本発明の残さ洗浄液を使用した処理面の洗浄は、該処理表面を残さ洗浄液に浸漬したり、該処理表面に残さ洗浄液をスプレーすることなどにより行えば良い。その際の、残さ洗浄液の温度は特に制限されるものではない。一般に加温して使用した方が残さに対する除去能力は向上するが、その分下地の腐食も大きくなり、許容できる洗浄時間の許容幅は短くなる傾向がある。所望される洗浄性と防食性、そして操作性を勘案して温度を適宜設定すれば良い。通常、 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、より好適には $20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲から採択される。

使用後の残さ洗浄液はポンプ等で循環し、可能な限り繰り返し使用して使うこともできる。また、有効成分のみを再生して使用することも可能である。

### 実施例

次に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

実施例 1 ～ 17 及び比較例 1 ～ 2 :

8 インチシリコンウエハ上に TiN の薄膜を形成した後、スパッタ装置を用いて Al-Si-Cu の皮膜を形成させた。その上にさらにプラズマにより酸化膜を積層した。その後、市販の i 線ポジ型レジストを約 1 ミクロンの厚さに塗布し、プリベークした。次いで i 線を照射し、露光後ベークをし、現像、リンスを行い、さらにポ



ストベークした。このサンプルをR I Eによりエッチングし、プラズマリアクタを用いて用済みレジストをアッシングした。アッシング条件は、酸素ガスを用いて0.04 mm Hg、温度50℃、300秒間である。

以上の処理が施されたシリコンウエハから試験片をダイヤモンドカッターで切り出し、表1および表2に記載の組成の洗浄液を調製し、該各残さ洗浄液に23℃で浸漬した。各アッシング残さ洗浄液について、浸漬を開始してから40分が経過するまでの間で、1分間隔で浸漬時間を区切った計40試験片で実施した。上記各浸漬時間経過後に超純水で洗浄し、各洗浄面を走査型電子顕微鏡にて4万倍の倍率で観察し、側壁堆積膜、フォトレジスト不完全灰化物の除去が行なわれるようになった最初の時間を示した。この時間が短いほど洗浄性能が高いことを示す。

また、前記各試験片における金属配線の防食性についても、走査型電子顕微鏡にて4万倍の倍率で観察し、わずかでも試験箇所が腐食が観察されるようになった試験片の試験時間を防食性の目安とし、表1～3に記載した。この防食時間が長いほど防食性に優れるといえる。

各残さ洗浄液について、残さが除去されてから、金属配線の腐食箇所が認められるに至るまでの浸漬時間を23℃での洗浄時間の許容幅として評価した。この許容幅は装置上の操作マージンを意味し、この値が大きいほど、洗浄後からリンスまでの時間のばらつきの許容度が高

い、もしくは歩留まりが小さいこと示している。

さらに、各液を蓋のできるガラス瓶に入れ激しく攪拌し、一時間後に泡がほとんどきれなかったものを×とし、良好に泡切れされたものを○とし表 1 ～ 表 3 に記載した。

表 1

実施例	洗 浄 剤		性 能			泡立ち
	名 称 ( ) 内の数値は分子量を示す	添加量 [重量%]	残さ 除去性	防食性	洗浄時間 の許容幅	
1	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 2 0. 2 99. 6	5分で○	15分で腐食	5～15分	○
2	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 4 0. 2 99. 4	3分で○	10分で腐食	3～10分	○
3	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 1 0. 2 99. 7	8分で○	19分で腐食	8～19分	○
4	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 3 0. 4 99. 3	7分で○	18分で腐食	7～18分	○
5	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 1 0. 1 99. 8	5分で○	12分で腐食	5～12分	○
6	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (360000) 超純水	0. 2 0. 2 99. 6	8分で○	16分で腐食	8～16分	○
7	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (8000) 超純水	0. 2 0. 2 99. 6	5分で○	10分で腐食	5～10分	○
8	フッ化アンモニウム ポリエチレンイミン (10000) 超純水	0. 1 0. 2 99. 7	4分で○	13分で腐食	4～13分	○
9	フッ化アンモニウム ポリアクリル酸 (250000) 超純水	0. 2 0. 1 99. 7	8分で○	15分で腐食	8～15分	○
10	フッ化テトラメチルアンモニウム ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 1 0. 8 99. 1	3分で○	5分で腐食	3～5分	○

表 2

実施例	洗 浄 剤		性 能			泡立ち
	名 称 ( ) 内の数値は分子量を示す	添加量 [重量%]	残さ 除去性	防食性	洗浄時間 の許容幅	
1 1	ヒドロキシルアミン ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 2 0. 2 9 9. 6	3 分で○	5 分で腐食	3 ~ 5 分	○
1 2	1, 3-プロパンジアミン ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 2 0. 2 9 9. 6	4 分で○	6 分で腐食	4 ~ 6 分	○
1 3	フッ化アンモニウム ポリエチレングリコール (40000) 超純水	0. 2 0. 2 9 9. 6	5 分で○	7 分で腐食	5 ~ 7 分	○
1 4	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (40000) ジメチルスルホキシド 超純水	0. 2 0. 2 9. 6 9 0. 0	30 分で○	3 5 分で腐食	30 ~ 35 分	○
1 5	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (40000) N, N-ジメチルホルムアミド 超純水	0. 2 0. 2 9. 6 9 0. 0	25 分で○	3 0 分で腐食	25 ~ 30 分	○
1 6	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (40000) ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 超純水	0. 4 0. 2 3 0. 0 6 9. 4	17 分で○	3 3 分で腐食	17 ~ 33 分	○
1 7	フッ化アンモニウム ポリビニルピロリドン (40000) ジメチルスルホキシド 超純水	0. 4 0. 2 2 5. 0 7 4. 4	20 分で○	3 0 分で腐食	20 ~ 30 分	○

表 3

比較例	洗 淨 剤		性 能			泡立ち
	名 称 ( ) 内の数値は分子量を示す	添加量 [重量%]	残さ 除去性	防食性	洗浄時間 の許容幅	
1	フッ化アンモニウム N,N-ジメチルホルムアミド 超純水	1. 0 70. 0 29. 0	18分で○	15分で腐食	—	○
2	フッ化アンモニウム 両性界面活性剤* 超純水	0. 06 0. 04 99. 9	5分で○	16分で腐食	5～16分	×

\* 松本油脂製薬社製 ゾンデスTG-580

実施例 18 ～ 38 及び比較例 3 ～ 11 :

8 インチシリコンウェハ上に TiN の薄膜を形成した後、スパッタ装置を用いて Al-Si-Cu の皮膜を形成させた。その上にさらに TiN の薄膜を積層した。その後、市販の i 線ポジ型レジストを約 1 ミクロンの厚さに塗布し、プリベークした。次いで i 線を照射し露光後ベーク、現像、リンスを行い、さらにポストベークした。このレジストをマスクとして RIE によりエッチングした。さらに、プラズマリアクタを用いて用済みレジストをアッシングし、サンプル A とした。

また、8 インチシリコンウェハ上にスパッタ装置を用いて Al-Si-Cu の皮膜を形成させた後、TiN の薄膜を形成させた。その上に SOG および酸化膜を積層した。その後、市販の i 線ポジ型レジストを約 1 ミクロンの厚さに塗布し、プリベークした。

次いで、i 線を照射し露光後ベーク、現像し、ホール状のレジストパターンを形成した。続いて、リンスを行い、さらにポストベークした。このレジストをマスクとして RIE によりエッチングし、サンプル B とした。さらに、プラズマリアクタを用いて用済みレジストをアッシングし、サンプル C とした。上記サンプル A およびサンプル C を製造するのに用いたアッシング条件は、酸素ガスを用いて 0.04 mmHg、温度 50℃、150 秒間である。

以上の処理が施されたシリコンウェハから試験片をダ

イヤモンドカッターで切り出し、表 4 ～ 表 9 に記載の組成を調製し、該各残さ洗浄除去剤に 23℃で浸漬した。各アッシング残さ洗浄除去剤について、浸漬を開始してから 40 分が経過するまでの間で、1 分間隔で浸漬時間を区切った計 40 試験片で実施した。

上記各浸漬時間経過後に試験片を超純水で洗浄し、各洗浄面を走査型電子顕微鏡にて 4 万倍の倍率で観察し、側壁堆積膜、フォトレジスト不完全灰化物の除去が行なわれるようになった最初の時間を示した。この時間が短いほど洗浄性能が高いことを示す。

また、前記各試験片における金属配線の防食性についても、走査型電子顕微鏡にて 4 万倍の倍率で観察し、わずかでも試験箇所へ腐食が観察されるようになった試験片の試験時間を防食性の目安とし、表 4 ～ 9 に記載した。この防食時間が長いほど防食性に優れるといえる。

また、各液を蓋のできるガラス瓶に入れ激しく攪拌し、一時間後に泡がほとんどきれなかったものを×とし、良好に泡切れされたものを○とし表 4 ～ 表 9 に記載した。



表 4

実施例	洗 浄 剤		サ ン プ ル A			泡立ち
	名 称 ( ) 内の数値は分子量を示す	添加量 [重量%]	残さ 除去性	防食性	洗浄時間 の許容幅	
18	フッ化アンモニウム ジエチレングリコールモノエチル エーテル ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0.4 65 0.2 34.4	10分で○	21分で腐食	10～21分	○
19	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル ジメチルスルホキシド ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0.2 50 3.0 0.2 19.6	12分で○	26分で腐食	12～26分	○
20	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル イソプロピルアルコール ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0.2 50 3.0 0.2 19.6	12分で○	25分で腐食	12～25分	○
21	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル ポリエチレンイミン (10000) 超純水	0.4 65 0.2 34.4	10分で○	20分で腐食	10～20分	○
22	1,3-プロパンジアミン ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル ジメチルスルホキシド ポリエチレンイミン (10000) 超純水	0.4 40 2.0 0.2 39.4	9分で○	19分で腐食	9～19分	○
23	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル ポリアクリル酸 (250000) 超純水	0.6 45 30.0 0.2 54.2	7分で○	17分で腐食	7～17分	○
24	1,3-プロパンジアミン ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル N,N-ジメチルホルムアミド ポリエチレンイミン (10000) 超純水	0.4 3.0 2.0 0.4 49.2	8分で○	19分で腐食	8～19分	○

表 5

実施例	洗 浄 剤		サ ン プ ル B			泡立ち
	名 称 ( ) 内の数値は分子量を示す	添加量 [重量%]	残さ 除去性	防食性	洗浄時間 の許容幅	
25	フッ化アンモニウム ジエチレングリコールモノエチル エーテル ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0.4 65 0.2 34.4	17分で○	31分で腐食	17～31分	○
26	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル ジメチルスルホキシド ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0.2 50 30 0.2 19.6	15分で○	34分で腐食	15～34分	○
27	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル イソプロピルアルコール ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0.2 50 30 0.2 19.6	15分で○	33分で腐食	15～33分	○
28	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル ポリエチレンイミン (10000) 超純水	0.4 65 0.2 34.4	17分で○	31分で腐食	17～31分	○
29	1,3-プロパンジアミン ジプロピレングリコールモノメ チルエーテル ジメチルスルホキシド ポリエチレンイミン (10000) 超純水	0.4 40 20 0.2 39.4	17分で○	31分で腐食	18～31分	○
30	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル ポリアクリル酸 (250000) 超純水	0.6 45 0.2 54.2	19分で○	29分で腐食	19～29分	○
31	1,3-プロパンジアミン ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル N,N-ジメチルホルムアミド ポリエチレンイミン (10000) 超純水	0.4 30 20 0.4 49.2	18分で○	32分で腐食	18～32分	○

表 6

実施例	洗 浄 剤		サ ン プ ル C			泡立ち
	名 称 ( ) 内の数値は分子量を示す	添加量 [重量%]	残さ 除去性	防食性	洗浄時間 の許容幅	
3 2	フッ化アンモニウム ジエチレングリコールモノエチル エーテル ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 4 6 5 0. 2 3 4. 4	11 分で○	2 7 分で腐食	11 ~ 27 分	○
3 3	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル ジメチルスルホキシド ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 2 5 0 3 0 0. 2 1 9. 6	13 分で○	3 0 分で腐食	13 ~ 30 分	○
3 4	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル イソプロピルアルコール ポリビニルピロリドン (40000) 超純水	0. 2 5 0 3 0 0. 2 1 9. 6	14 分で○	3 0 分で腐食	14 ~ 30 分	○
3 5	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル ポリエチレンイミン (10000) 超純水	0. 4 6 5 0. 2 3 4. 4	12 分で○	2 6 分で腐食	12 ~ 26 分	○
3 6	1, 3 -プロパンジアミン ジプロピレングリコールモノメ チルエーテル ジメチルスルホキシド ポリエチレンイミン (10000) 超純水	0. 4 4 0 2 0 0. 2 3 9. 4	11 分で○	2 3 分で腐食	11 ~ 23 分	○
3 7	フッ化アンモニウム ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル ポリアクリル酸 (250000) 超純水	0. 6 4 5 0. 2 5 4. 2	8 分で○	2 0 分で腐食	8 ~ 20 分	○
3 8	1, 3 -プロパンジアミン ジプロピレングリコールモノメチ ルエーテル N, N-ジメチルホルムアミド ポリエチレンイミン (10000) 超純水	0. 4 3 0 2 0 0. 4 4 9. 2	10 分で○	2 2 分で腐食	10 ~ 22 分	○

表 7

比較例	洗 浄 剤		サ ン プ ル A				泡立ち
	名 称 ( ) 内の数値は分子量を示す	添加量 [重量%]	残さ 除去性	防食性	洗浄時間 の許容幅		
3	フッ化アンモニウム ジメチルスルホキシド 超純水	1. 0 4 9 5 0	7分で○	5分で腐食	—	○	
4	フッ化アンモニウム N-メチル-2-ピロリドン ピロカテコール 超純水	1. 0 4 4 5 5 0	8分で○	7分で腐食	—	○	
5	フッ化アンモニウム エチレンジグリコール ジメチルスルホキシド フッ化水素 超純水	1. 0 34. 45 34. 45 0. 1 3 0	9分で○	7分で腐食	—	○	

表 8

比較例	洗 淨 剤		サ ン プ ル B			泡立ち
	名 称 ( ) 内の数値は分子量を示す	添加量 [重量%]	残さ 除去性	防食性	洗浄時間 の許容幅	
6	フッ化アンモニウム ジメチルスルホキシド 超純水	1. 0 4 9 5 0	18分で○	10分で腐食	—	○
7	フッ化アンモニウム N-メチル-2-ピロリドン ピロカデコール 超純水	1. 0 4 4 5 0	18分で○	16分で腐食	—	○
8	フッ化アンモニウム エチレンジアミン ジメチルスルホキシド フッ化水素 超純水	1. 0 34. 45 34. 45 0. 1 3 0	16分で○	14分で腐食	—	○

表 9

比較例	洗 浄 剤		サ ン プ ル B			泡立ち
	名 称 ( ) 内の数値は分子量を示す	添加量 [重量%]	残さ 除去性	防食性	洗浄時間 の許容幅	
9	フッ化アンモニウム ジメチルスルホキシド 超純水	1. 0 4 9 5 0	8分で○	6分で腐食	—	○
10	フッ化アンモニウム N-メチル-2-ピロリドン ピロカテコール 超純水	1. 0 4 4 5 0	9分で○	8分で腐食	—	○
11	フッ化アンモニウム エチレンジアミン ジメチルスルホキシド フッ化水素 超純水	1. 0 34. 45 34. 45 0. 1 3 0	10分で○	9分で腐食	—	○

### 発明の効果

本発明の残さ洗浄液は、電子回路パターン製造時において基板上のフォトレジスト、および、アッシング、エッチング、イオン注入、またはCMPなどの処理した際に発生する残さを良好に洗浄除去することができる。特に、多種多様化する様々な残さに対する除去能力が高い。しかも、基板ウエハ上の絶縁膜や低誘電層間絶縁膜、配線に対する腐食性も極めて低く、防食剤成分として界面活性剤を使用していないため、泡立ちによる問題も少ない。

従って、基板ウエハを洗浄する際に、種々の残さが良好に除去され、かつ下地の腐食も低く押さえられ、更に使用時間の余裕度にも極めて優れる。特に無機性の高い残さに対する除去能力が高い。しかも、基板ウエハ上の絶縁膜や低誘電層間絶縁膜、配線に対する腐食性も極めて低く、防食剤成分として界面活性剤を使用していないため、泡立ちによる問題も少ない。

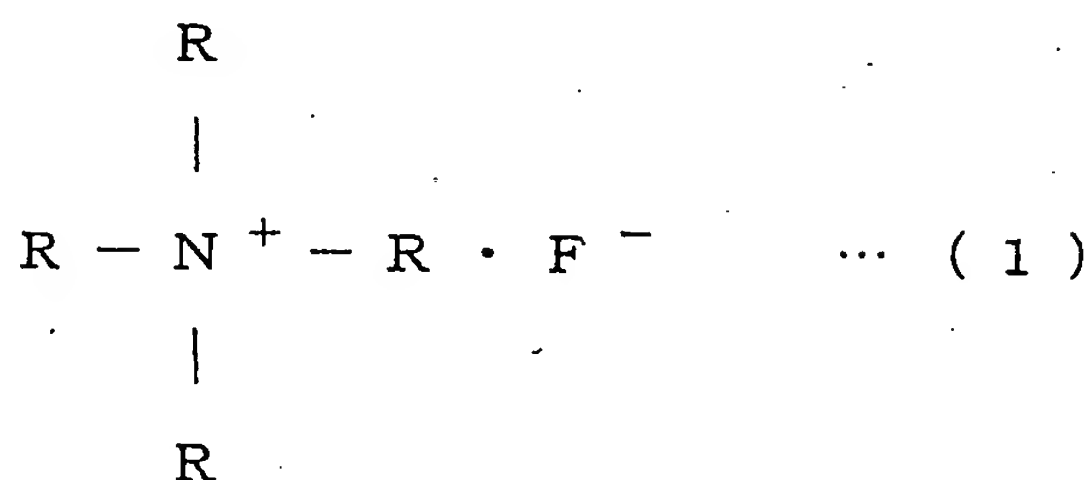


## 請求の範囲

1. アミンおよびフッ化塩より選ばれた少なくとも1種の溶解剤及び水溶性高分子の水系溶液よりなる電子回路製造時に発生する残さを除去するための残さ洗浄液。

2. 溶解剤が、フッ化塩である請求の範囲1記載の残さ洗浄液。

3. フッ化塩が下記一般式(1)：



式中、4つのRは同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基またはアリール基である、

で表されるフッ化アンモニウム化合物である請求の範囲2に記載の残さ洗浄液。

4. 水溶性高分子が、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸よりなる群より選ばれた少なくとも1種である請求の範囲1記載の残さ洗浄液。

5. 水系溶液の溶媒が、超純水又は超純水と有機溶媒との混合溶液である請求の範囲1記載の残さ洗浄液。

6. 溶解剤の濃度が 0.05 ~ 1 重量% であり、水溶性高分子の濃度が 0.05 ~ 1 重量% である請求の範囲 1 記載の残さ洗浄液。

7. 有機溶媒がグリコールエーテル類又はグリコールエーテル類とジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド及びN-メチル-2-ピロリドンより選ばれた少なくとも 1 種とよりなる請求の範囲 5 記載の残さ洗浄液。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07543

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304, B08B3/08, G03F7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304, B08B3/08, G03F7/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP 2001-215736 A (JSR Corporation), 10 August, 2001 (10.08.01), column 1, line 14 to column 8, line 19 (Family: none)	1-7
PA	JP 2001-083713 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 30 March, 2001 (30.03.01), column 1, line 1 to column 1, line 36 (Family: none)	1-7
A	JP 2000-208467 A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 28 July, 2000 (28.07.00), column 1, line 1 to column 1, line 30 (Family: none)	1-7
A	US 5962385 A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 09 March, 1999 (09.03.99), Claims & JP 11-67632 A, column 1, line 1 to column 1, line 11 & EP 901160 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 November, 2001 (26.11.01)

Date of mailing of the international search report  
04 December, 2001 (04.12.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/304, B08B3/08, G03F7/42

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/304, B08B3/08, G03F7/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2001-215736 A (ジェイエスアール株式会社) 10. 8月. 2001 (10. 08. 01) 第1欄, 第14行-第 8欄, 第19行 (ファミリーなし)	1-7
PA	JP 2001-083713 A (東京応化工業株式会社) 3 0. 3月. 2001 (30. 03. 01) 第1欄, 第1行-第1 欄, 第36行 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
26. 11. 01国際調査報告の発送日  
04.12.01

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
小松 竜一



3P 9524

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-208467 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2 8. 7月. 2000 (28. 07. 00) 第1欄, 第1行-第1 欄, 第30行 (ファミリーなし)	1-7
A	US 5962385 A (Mitsubishi Gas Ch emical Company, Inc.) 9. 3月. 1999 (09. 03. 99) 特許請求の範囲 & JP 11-67632 A 第1欄, 第1行-第1欄, 第11行 & EP901160 A	1-7